

## 明 細 書

### 茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤

#### 技術分野

本発明は殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドにポリオキシアルキレン樹脂酸エステルもしくは流動パラフィンを配合してなる、耐雨性の改良された茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤に関する。

#### 背景技術

近年、茎葉散布処理用の農薬製剤としてフロアブルと称される水性懸濁製剤が主流になりつつある。大きな理由として水和剤、粉剤などの製剤は取扱い時に粉立ちによる作業員暴露が起こりやすいが、それと比較して水性懸濁製剤の場合は粉立ちがなく作業員暴露が少ない点が挙げられる。

一方、茎葉散布処理においては処理期間中にしばしば殺菌活性成分の効果の持続性が低下することがある。その原因は植物の成長にともなう葉面上での活性成分の希釈、葉面上での光分解、降雨による葉面上からの殺菌活性成分の脱落等が考えられる。非浸透移行性の殺菌剤の場合は、散布された活性化合物は植物体内に浸透移行することなくそのまま葉面上に残存するために、特に降雨による残効性の低下を受けやすい。このため所定の殺菌効果を維持するために過剰な農薬の散布が行われ、施用者に多大の労力および経済的負担を強い、環境汚染を引き起こす原因となっている。

本願の殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドは幅広い病害に対して優れた効果を示すことは公知である。(欧州特許公開第0737682号公報)

該化合物は水に難溶性であり、高い融点を有し、かつ茎葉散布処理により施用

される目的で、水性懸濁剤の検討が行われてきた。しかし、単に界面活性剤を使用し、該化合物を水中で湿式粉碎して製造される一般的な処方の中懸濁剤しか知られていない。本発明に係る化合物について、作物に薬液を散布処理し、その後、降雨があった場合に、効果の持続性が著しく低下した。

農薬の効力が降雨により低下することを防ぐさまざまな手段が近年研究されている。例えば特開昭54-80423号公報には  $\alpha$  澱粉を含有することによる耐雨性良好な農薬塗布剤に関する記載があり、特開昭59-172401号公報には粉末状樹脂を配合することによる耐雨性を改良した水和剤、特開平2-40301号公報にはポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を配合することにより固着性を強め耐雨性を改良した顆粒状水和剤、WO97/46092にはソルビタントリオレートを配合することにより耐雨性を改良した乳剤、乳濁剤、水和剤、懸濁剤、顆粒状水和剤の記載がある。

しかしながら上記の文献に記載されたような素材あるいは一般的に市販されている展着剤と呼ばれるアジュバントを本願の殺菌活性成分に使用しても、降雨による該化合物の効果の持続性の低下を抑制する(耐雨性を向上する)ような素材は見出せなかった。

[特許文献1] 特開昭54-80423号公報

[特許文献2] 特開昭59-172401号公報

[特許文献3] 特開平2-40301号公報

[特許文献4] WO97/46092公報

[特許文献5] 欧州特許公開第0737682号公報

## 発明の開示

本発明は茎葉散布処理において葉面上での殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフエン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドの付着性を高めることにより、効果の持続性を改良した水性懸濁剤を得ることを目的とする。

本発明者らは課題を解決克服すべく検討した結果、驚くべきことに従来知られている展着剤の中でもポリオキシアルキレン樹脂酸エステル、もしくは流動パラフィ

ンのみが本発明に係る農薬活性成分の耐雨性を向上させ得ることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドとポリオキシアルキレン樹脂酸エステルもしくは流動パラフィンを配合してなることを特徴とする、茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤である。

発明により(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドの茎葉散布処理において、葉面上での活性成分の耐雨性が向上し、残効性に優れた水性懸濁製剤を提供することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、殺菌活性成分にポリオキシアルキレン樹脂酸エステルもしくは流動パラフィンを配合してなることを特徴とする、耐雨性が改良された茎葉散布処理用殺菌剤水性懸濁製剤である。

本発明に係る殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドはブドウのうどんこ病(*Uncinula necator*)、リンゴのうどんこ病(*Podosphaera leucotricha*)、黒星病(*Venturia inaequalis*)、斑点落葉病(*Alternaria mali*)、赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、モニリア病(*Aclerotinia mali*)、ナシの黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、黒星病(*Venturia nashicola*)、赤星病(*Gymnosporangium haraeum*)、モモの灰星病(*Sclerotinia cinerea*)、黒星病(*Cladosporium carpophilum*)、ウリ類のうどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*)、トマトの葉かび病(*Cladosporium fulvam*)、ナスのうどんこ病(*Erysiphe cichoracoarum*)、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウ等の灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*)等の幅広い病害に効果を示す化合物である。

本発明に係る殺菌成分の耐雨性を付与する助剤は、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルまたは流動パラフィンである。

ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルは樹脂酸に酸化アルキレンを付加して製造されたものである。具体的には樹脂酸に酸化エチレンを付加して得られるポリオキシエチレン樹脂酸エステル、酸化プロピレンを付加して得られるポリオキシプロピレン樹脂酸エステル、酸化エチレンと酸化プロピレンを付加して得られるポリオキシエチレンポリオキシプロピレン樹脂酸エステルなどがある。樹脂酸の中で、ロジン酸に酸化アルキレンを付加して製造されたものがポリオキシアルキレンロジン酸エステルであり、具体的には酸化エチレンを付加させたポリオキシエチレンロジン酸エステル、酸化プロピレンを付加させたポリオキシプロピレンロジン酸エステル、酸化エチレンと酸化プロピレンを付加させたポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルなどがある。ロジン酸はマツ属植物に分布しているモノカルボン酸系のジテルペン酸で、アビエチン酸、ピマル酸が主成分として含まれる。ポリオキシアルキレンロジン酸エステルは工業的に容易に入手可能で例えば、DRA(東邦化学工業(株)製品)シリーズなどがあげられる。

本発明に係る殺菌成分の耐雨性向上に対して、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルの中で、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン樹脂酸エステルが好ましく、更に、ポリオキシエチレンロジン酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルが特に好ましい。

ポリオキシエチレン樹脂酸エステルにおいて、樹脂酸1モルに対して、酸化エチレンを1～12モル付加させたポリオキシ樹脂酸エステルが本発明に係る殺菌成分の耐雨性向上に良く、ロジン酸1モルに対して酸化エチレンを1～12モル付加させたポリオキシエチレンロジン酸エステルが特に良い。

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルにおいて、HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)が2～13のポリオキシエチレンポリオキシプロピレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルが本発明に係る殺菌成分の耐雨性向上に対して良く、HLBが5～11のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルが特に良い。

本発明で言うHLBは界面活性剤の親水性と疎水性のバランスを示す数値として一般的に使用されているものであり、HLBの数値が低ければ親油性が増し水に溶けにくくなり、逆にHLBの数値が高くなると親水性が増し水に溶けるようにな

る。本発明で使用しているHLBの数値は下記式(式1)で計算される値である。

(式1)

$$\text{HLB} = (\text{親水基部分の分子量} / \text{全分子量}) \times (100 / 5)$$

式中、親水基部分の分子量は付加する酸化エチレンの分子量に相当する。

ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルの配合量はそのアルキレン基の種類に関係なく一般に1～70重量部の範囲の配合量で本発明に係る殺菌成分の耐雨性向上効果が得られる。特にポリオキシエチレンロジン酸エステル、及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルの場合、10～50重量部の範囲で十分である。配合量がこれより少ないと効果が不安定であり、逆に多いと粘度増加により懸濁液の物性を損なう傾向がある。

ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルと同様に効果を示す流動パラフィンはアルキルナフテン炭化水素を主成分とする物質で沸点的には潤滑油に属する極めて純度の高い液状飽和炭化水素の混合物であり、一般的にノルマルパラフィンやイソパラフィンと呼ばれる物質とは異なるものである。

流動パラフィンの製剤中への配合量は一般に1～80重量部の範囲で、本発明に係る殺菌成分の耐雨性向上効果が得られる。更には、20～60重量部の範囲の流動パラフィンの配合量が好ましい。

流動パラフィンとして、クリストールN52、クリストールN72、クリストールN82、クリストールN122、クリストールN172、クリストールN262、クリストールN352、クリストール542(以上、エクソン・モービル(株)製品)、コスモホワイトP60、コスモホワイトP70、コスモホワイトP120、コスモホワイトP200、コスモホワイトP260、コスモホワイト350(以上、コスモ石油ルブリカンツ(株)製品)、ダフニーオイルKP8、ダフニーオイルKP15、ダフニーオイルKP32、ダフニーオイルKP68、ダフニーオイルKP100、ダフニーオイルCP12N、ダフニーオイルCP15N、ダフニーオイルCP32N(以上、出光興産(株)製品)、モレスコホワイトP60、モレスコホワイトP100、モレスコホワイトP120、モレスコホワイトP230、モレスコホワイトP350P(以上、(株)村松石油研究所製品)などが使用できるがこれらに限定されるものではない。

本発明の水懸濁製剤は以下の2通りの方法で製造することができる。

第1の方法として、本発明に係る殺菌成分とポリオキシアルキレン樹脂酸エステ

ルもしくは流動パラフィン、界面活性剤、イオン交換水、必要に応じて、消泡剤、凍結防止剤を混合した後、湿式粉碎により希望の粒子径に調製した後、防腐防黴剤を含んだ増粘剤水溶液と混合して得ることができる。

第2の方法は殺菌活性成分と界面活性剤、イオン交換水、必要に応じて、消泡剤、凍結防止剤を混合し、湿式粉碎により希望の粒子径に調製した後、別途、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステル、もしくは流動パラフィンと界面活性剤、イオン交換水で調製した乳化液、更に、防腐防黴剤を含んだ増粘剤水溶液と混合して得ることができる。この際、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステル、又は流動パラフィンの乳化液は転相乳化法、機械乳化法などの公知の方法を用いて製造しても良い。

本発明の水性懸濁製剤にあたって使用できる界面活性剤として、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、アルキルフェニルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンビスフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンベンジルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンスチリルフェニルエーテル、高級アルコールのポリオキシアルキレン付加物およびポリオキシエチレンエーテルおよびエステル方型シリコンおよびフッ素系界面活性剤などの非イオン性界面活性剤、アルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンベンジルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーサルフェート、パラフィンスルホネート、アルカンスルホネート、AOS、ジアルキルスルホサクシネート、アルキルベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、ジアルキルナフタレンスルホネート、ナフタレンスルホネー

トのホルマリン縮合物、アルキルジフェニルエーテルジスルホネート、リグニンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸ハーフエステル、脂肪酸塩、N-メチル脂肪酸サルコシネート、樹脂酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンスチリル化フェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンスチリル化フェニルフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーホスフェート、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールイミン、アルキルホスフェートなどのアニオン性界面活性剤、アクリル酸とアクリロニトリル、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸から導かれるポリアニオン型高分子界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、メチルポリオキシエチレンアルキルアンモニウムクロライド、アルキルN-メチルピリジニウムブロマイド、モノメチル化アンモニウムクロライド、ジアルキルメチル化アンモニウムクロライド、アルキルペンタメチルプロピレンアミンジクロライド、アルキルジメチルベンザルコニウムクロライド、ベンゼトニウムクロライドなどのカチオン性界面活性剤、ジアルキルジアミノエチルペンタイン、アルキルジメチルベンジルペンタインなどの両性界面活性剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

また、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等の防腐防黴剤、シリコーン系化合物等の消泡剤、キサンタンガム等の増粘剤、プロピレングリコール等の凍結防止剤を必要に応じて、使用してもよい。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【比較例1】

(RS)-N-[2-(1, 3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド(以下、殺菌活性成分と称する) 5重量部、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物ナトリウム塩 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、プロピレン

グリコール 5重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、キサンタンガム0.2重量部、イオン交換水 83.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL（シンマルエンタープライズ社製）で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し殺菌剤水性懸濁剤を得た。

#### [比較例2]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンロジン酸エステル（エチレンオキサイド付加モル数15） 40重量部、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩 5重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテル 1重量部、プロピレングリコール 5重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、イオン交換水 43.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL（シンマルエンタープライズ社製）で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し殺菌剤水性懸濁剤を得た。

#### [比較例3]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテル 1重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、イオン交換水 13.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL（シンマルエンタープライズ社製）で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液にノルマルパラフィン 40重量部、ポリアニオン型高分子界面活性剤（花王（株）製品） 2重量部、イオン交換水 38.2重量部をホモミキサーMark-II（特殊機化工業（株）製）にて機械乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁剤を得た。

#### [比較例4]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテル 1重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、イオン交換水 13.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL（シンマルエンタープライズ社製）で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液にイソパラフィン 40重量部、ポリアニオン型高分子界面活性剤（花王（株）製品） 2重量部、イオン交換水 38.2重量部をホモミキサーMark-II（特殊機化工業



(株)製)にて機械乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例1]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数12) 40重量部、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、プロピレングリコール 5重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、イオン交換水 43.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例2]

ポリオキシエチレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数6) 40重量部を用いたほかは実施例1と同様の操作を行い殺菌剤水性懸濁液を得た。

#### [実施例3]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、イオン交換水 33.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液にポリオキシエチレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数3) 40重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルサルフェート 2重量部、ポリオキシアリールエーテルポリマー2重量部、イオン交換水 16重量部で転相乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例4]

ポリオキシエチレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数3) 15重量部を用いたほかは実施例3と同様の操作を行い殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例5]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エス

テル(エチレンオキサイド付加モル数12、プロピレンオキサイド付加モル数6) (HLB9. 1) 40重量部、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩 5重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテル 1重量部、プロピレングリコール 5重量部、シリコン系消泡剤 0. 1重量部、キサンタンガム 0. 2重量部、イオン交換水 43. 7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0. 75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例6]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテル 1重量部、キサンタンガム 0. 2重量部、シリコン系消泡剤 0. 1重量部、イオン交換水 33. 7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0. 75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液にポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数12、プロピレンオキサイド付加モル数12) (HLB7. 0) 40重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテルサルフェート 2重量部、ポリオキシアリアルエーテルポリマー2重量部、イオン交換水 16重量部で転相乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例7]

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数3、プロピレンオキサイド付加モル数3) (HLB4. 5) 40重量部を用いたほかは実施例6と同様の操作を行い殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例8]

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリアルフェニルエーテル 1重量部、シリコン系消泡剤 0. 1重量部、イオン交換水 13. 7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0. 75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液に流動パラフィン(商品名 コスモホワイトP70(コスモ石油ルブリカンツ(株)製品)) 4

0重量部、ポリアニオン型高分子界面活性剤(花王(株)製品) 2重量部、イオン交換水 38.2重量部をホモミキサーMark-II(特殊機化工業(株)製)にて機械乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

#### [実施例9]

流動パラフィン(商品名 コスモホワイトP70(コスモ石油ルブリカンツ(株)製品)) 20重量部を用いたほかは実施例1と同様の操作を行い殺菌剤水性懸濁液を得た。

#### [実施例10]

流動パラフィン(商品名 モレスコホワイトP230((株)村松石油研究所製品)) 40重量部を用いたほかは実施例1と同様の操作を行い殺菌剤水性懸濁液を得た。

#### [試験例1] 耐雨性評価

比較例1～4および実施例1～10の殺菌剤水性懸濁製剤を原体濃度が100ppmになるように水道水で希釈し、2本植えの子葉展開後のインゲン(子葉)2ポットに1ポットあたり40mlの割合で茎葉散布処理した。1日後、人工降雨装置で20mlの降雨処理を20分かけて行い、風乾後、子葉6枚を切断し、表面積計 AREA METER mk2 (DELTA-T DEVICES LTD 製)にて表面積を測定した。その後、75%メタノールを用いて1分間浸漬し薬剤を抽出後、ガーゼ及び0.45 $\mu$ m のシリンジフィルターでろ過したものをサンプルとした。下記条件の高速液体クロマトグラフィーにより葉面上の殺菌活性成分付着量を分析し、下記計算式(式2)に従って残存率を調べた。結果を表1に示す。

(式2)

残存率 = (降雨後の殺菌活性成分付着量 / 降雨前の殺菌活性成分付着量) × 100

#### HPLCの条件

移動相 ; メタノール:水 = 75:25 (v/v)

波長 ; 250nm  
流速 ; 1.0ml/min.  
カラム ; Waters Symmetryshild RP8.5 $\mu$  直径4.6mm  
一長さ250mm  
ポンプ ; 島津製作所社製LC-6A  
検出器 ; 島津製作所社製SPD-6A

表1

	配合物質	酸化エチレン、 酸化プロピレン 付加モル数	配合量 (重量部)	残存率 (%)
比較例1	—	—	0	20
比較例2	ポリオキシエチレンロジン酸 エステル	酸化エチレン 15	40	26
比較例3	ノルマルパラフィン	—	30	24
比較例4	イソパラフィン	—	30	26
実施例1	ポリオキシエチレンロジン酸 エステル	酸化エチレン 12	40	39
実施例2	ポリオキシエチレンロジン酸 エステル	酸化エチレン 6	40	42
実施例3	ポリオキシエチレンロジン酸 エステル	酸化エチレン 3	40	46
実施例4	ポリオキシエチレンロジン酸 エステル	酸化エチレン 3	15	40
実施例5	ポリオキシエチレンポリオキ シプロピレンロジン酸エステ ル	酸化エチレン 12 酸化プロピレン 6	40	42
実施例6	ポリオキシエチレンポリオキ シプロピレンロジン酸エステ ル	酸化エチレン 12 酸化プロピレン 12	40	44
実施例7	ポリオキシエチレンポリオキ シプロピレンロジン酸エステ ル	酸化エチレン 3 酸化プロピレン 3	40	49
実施例8	流動パラフィン	—	40	49
実施例9	流動パラフィン	—	20	42
実施例10	流動パラフィン	—	40	47

**[試験例2] インゲン灰色かび病に対する効果**

直径7.5cmのプラスチックポットに植えた2本立てのインゲン子葉(品種:グリーントップ、子葉展開後)に実施例1, 3, 5, 8に準じて製造した水性懸濁製剤を4ポット当たり80ml散布した。1日後、人工降雨装置を用い1時間をかけて20mmの雨を降らせた。風乾後にインゲン子葉を切断し、水を含ませたろ紙を入れた密閉容器(直径9cmのアイスカップ)に移した。灰色かび病菌(*Botrytis cinerea*)の胞子を $1 \times 10^6$ 個/mlに調製した胞子懸濁液を準備し、これを直径8mmのろ紙に染込ませてインゲン葉上に置くことで接種を行なった。20℃の暗黒下に4日間置いた後に病斑の直径を測り、次式(式3)により防除価を求めた。結果を表2に示す。

(式3)

$$\text{防除価} = (\text{無処理の病斑径} - \text{処理区の病斑径}) / \text{無処理の病斑径} \times 100$$

表 2

	濃度 (ppm)	防除価
実施例1に記載 の懸濁液	25	94
	50	96
	100	99
実施例3に記載 の懸濁液	25	78
	50	88
	100	91
実施例5に記載 の懸濁液	25	92
	50	98
	100	98
実施例8に記載 の懸濁液	25	84
	50	94
	100	99
比較例1に記載 の懸濁液	25	59
	50	65
	100	72
比較例2に記載 の懸濁液	25	61
	50	72
	100	84
比較例3に記載 の懸濁液	25	50
	50	70
	100	89

表1、表2からHLB2～13のポリオキシエチレンロジン酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルおよび流動パラフィンを含有した本発明の殺菌剤懸濁液を茎葉散布処理した場合、対照のHLB2～13のポリオキシエチレンロジン酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルおよび流動パラフィンを含有していない懸濁液を処理した場合に比べて耐雨性が

著しく改良されていることは明らかである。



## 請 求 の 範 囲

1. 殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドとポリオキシアルキレン樹脂酸エステルもしくは流動パラフィンを配合してなることを特徴とする、茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。
2. ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルがポリオキシエチレン樹脂酸エステルまたはポリオキシエチレンポリオキシプロピレン樹脂酸であることを特徴とする、請求項1記載の茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。
3. ポリオキシエチレン樹脂酸エステルまたはポリオキシエチレンポリオキシプロピレン樹脂酸エステルがポリオキシエチレンロジン酸エステルまたはポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルであることを特徴とする、請求項2記載の茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。
4. ポリオキシエチレンロジン酸エステルの酸化エチレンの付加モル数がロジン酸1モルに対して平均1~12モルであることを特徴とする、請求項3記載の茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。
5. ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステルのHLBが下記算出式(式1)において2~13であることを特徴とする、請求項3記載の茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。

(式1)

$$\text{HLB} = (\text{親水基部分の分子量} / \text{全分子量}) \times (100 / 5)$$

6. ポリオキシアルキレン樹脂酸エステルを1~70重量部、または流動パラフィンを1~80重量部配合することを特徴とする、請求項1記載の茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009986

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A01N25/04, 25/30, 43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A01N25/04, 25/30, 43/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-235282 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims; pages 23 to 24, Par. Nos. [0057] to [0065]; page 31, compound No. 1.10	1-6
Y	JP 2002-308703 A (Nihon Nohyaku Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0005]	1-6
Y	JP 7-165515 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 June, 1995 (27.06.95), Claims; Par. No. [0026]	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 September, 2004 (21.09.04)

Date of mailing of the international search report  
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009986

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 55-36458 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 March, 1980 (14.03.80), Claims; page 2, lower left column; pages 3 to 4, example 1; experimental example 1, Nos. 9 to 11	1, 6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/JP2004/009986**

JP 9-235282 A	1997.09.09	EP 737682 A1 CA 2173788 A US 5747518 A KR 201426 B1 CN 1146993 A JP 2001-151770 A DE 69618370 E ES 2169773 T3
JP 2002-308703 A	2002.10.23	(Family: none)
JP 7-165515 A	1995.06.27	(Family: none)
JP 55-36458 A	1980.03.14	DE 2936265 A NL 7906556 A GB 2030045 A FR 2435201 A CA 1119513 A US 4324781 A IT 1162491 B

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/009986

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A01N25/04, 25/30, 43/56

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A01N25/04, 25/30, 43/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-235282 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 09. 09 特許請求の範囲, 第23-24頁[0057]-[0065], 第31頁化合物No. 1. 10	1-6
Y	JP 2002-308703 A (日本農薬株式会社) 2002. 10. 23 特許請求の範囲, [0005]	1-6
Y	JP 7-165515 A (三菱化学株式会社) 1995. 06. 27 特許請求の範囲, [0026]	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 55-36458 A (住友化学工業株式会社) 1980. 03. 14 特許請求の範囲, 第2頁左下欄, 第3-4頁実施例1, 実験例1No. 9-11	1, 6

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/JP2004/009986

JP 9-235282 A	1997. 09. 09	EP 737682 A1 CA 2173788 A US 5747518 A KR 201426 B1 CN 1146993 A JP 2001-151770 A DE 69618370 E ES 2169773 T3
JP 2002-308703 A	2002. 10. 23	ファミリーなし
JP 7-165515 A	1995. 06. 27	ファミリーなし
JP 55-36458 A	1980. 03. 14	DE 2936265 A NL 7906556 A GB 2030045 A FR 2435201 A CA 1119513 A US 4324781 A IT 1162491 B